

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 18 mai 2000 (18.05.00)	
Demande internationale no PCT/FR99/02344	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98132/AW
Date du dépôt international (jour/mois/année) 01 octobre 1999 (01.10.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 02 octobre 1998 (02.10.98)
Déposant FRANCES, Jean-Marc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

27 avril 2000 (27.04.00)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Châmbettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

R. Forax

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

20 AVR. 2000

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA
COMMUNICATION DE LA DEMANDE
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

FABRE, Madeleine-France
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 13 avril 2000 (13.04.00)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98132/AW		AVIS IMPORTANT
Demande internationale no PCT/FR99/02344	Date du dépôt international (jour/mois/année) 01 octobre 1999 (01.10.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 02 octobre 1998 (02.10.98)
Déposant RHODIA CHIMIE etc		

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
AU,CN,JP,KP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW
La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le
13 avril 2000 (13.04.00) sous le numéro WO 00/19966

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la **demande d'examen préliminaire international** doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé J. Zahra no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

2

20 MAI 2000

PCT

INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

FABRE, Madeleine-France
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 18 mai 2000 (18.05.00)		INFORMATION IMPORTANTE	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98132/AW			
Demande internationale no PCT/FR99/02344	Date du dépôt international (jour/mois/année) 01 octobre 1999 (01.10.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 02 octobre 1998 (02.10.98)	
Déposant RHODIA CHIMIE etc			

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ,

TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: R. Forax
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38


TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

5

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98132/AW		POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/02344		Date du dépôt international (jour/mois/année) 01/10/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 02/10/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB A61K6/093			
Déposant RHODIA CHIMIE et al.			
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>			
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input checked="" type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale 			
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 27/04/2000		Date d'achèvement du présent rapport 10.10.2000	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Fonctionnaire autorisé Lindner, A N° de téléphone +49 89 2399 8640	



**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02344

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-21 version initiale

Revendications, N°:

1-10 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

III. Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

La question de savoir si l'objet de l'invention revendiquée semble être nouveau, impliquer une activité inventive (ne pas être évident) ou être susceptible d'application industrielle n'a pas été examinée pour ce qui concerne :

- ☐ l'ensemble de la demande internationale.
☒ les revendications n°s 9.

parce que :

- ☒ la demande internationale, ou les revendications n°s 9 en question, se rapportent à l'objet suivant, à l'égard

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02344

duquel l'administration chargée de l'examen préliminaire international n'est pas tenue effectuer un examen préliminaire international (*préciser*) :

voir feuille séparée

- ☐ la description, les revendications ou les dessins (*en indiquer les éléments ci-dessous*), ou les revendications n^{os} en question ne sont pas clairs, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable (*préciser*) :
- ☐ les revendications, ou les revendications n^{os} en question, ne se fondent pas de façon adéquate sur la description, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable.
- ☐ il n'a pas été établi de rapport de recherche internationale pour les revendications n^{os} en question.

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-11
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-11
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-8, 10-11
	Non : Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le point III

Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

1. La présente Administration considère que l'objet de la revendication 9 est visé par les dispositions de la règle 67.1 (iv) PCT. C'est pourquoi il ne sera pas émis d'opinion quant à la question de savoir si l'objet de ces revendications est susceptible d'application industrielle (article 34(4) a) i) PCT).

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1 = WO 92/16183

D2 = EP-A-0 867 443

D3 = EP-A-0 562 897

D4 = GB-A-2 086 914

2. Les documents D1, D2 et D4 concernent des matériaux dentaires comprenant des oligomères ou polymères silicones tels que définis dans la présente revendication 1. Des photoamorceurs de type borate de complexe organométallique répondant à la définition de la présente revendication 1(3) ne sont divulgués dans aucun des dits documents.
3. D3 décrit les photoamorceurs de type borate de complexe organométallique utilisés dans les compositions de la présente demande. Pourtant, ce document ne fait pas référence aux oligomères ou polymères tels que revendiqués.
4. Par conséquent, l'objet des revendications 1-11 est nouveau (article 33(2) PCT).
5. De plus, l'objet revendiqué implique une activité inventive, parce que le document D2 (état de la technique le plus proche) ne donne aucune indication à l'homme du

métier de remplacer les photoamorceurs tels que BF_3 (D2: p. 16, l. 48-49) par ceux de type borate de complexe organométallique de la présente invention. En outre, vu que D3 ne se réfère aux compositions dentaires, l'homme du métier ne combinerait pas les enseignements des documents D2 et D3. Par conséquent, les conditions de l'article 33(3) PCT sont remplies.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R 98132/AW	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/02344	International filing date (<i>day/month/year</i>) 01 October 1999 (01.10.99)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 02 October 1998 (02.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 6/093		
Applicant RHODIA CHIMIE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.	
<input type="checkbox"/>	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of _____ sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input checked="" type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 April 2000 (27.04.00)	Date of completion of this report 10 October 2000 (10.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/02344

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-21, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-10, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/02344

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

- ☐ the entire international application.
- ☒ claims Nos. 9

because:

- ☒ the said international application, or the said claims Nos. 9 relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

See the Supplemental Box.

- ☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. _____ are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

- ☐ the claims, or said claims Nos. _____ are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.

- ☐ no international search report has been established for said claims Nos. _____.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 99/02344

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III.

The present Authority considers that the subject matter of Claim 9 falls under the provisions of PCT Rule 67.1(iv). For this reason, there will be no opinion as to whether the subject matter of said claim is industrially applicable (PCT Article 34(4)(a)(i)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/02344

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8, 10-11	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1 = WO 92/16183
D2 = EP-A-0 867 443
D3 = EP-A-0 562 897
D4 = GB-A-2 086 914

2. Documents D1, D2 and D4 relate to dental compositions containing silicone oligomers or polymers as defined in the present Claim 1. Photoinitiators of the type comprising borates of organometallic complexes as per the definition of the present Claim 1 (3) are not disclosed in any of said documents.
3. D3 describes the photoinitiators of the type comprising borates of organometallic complexes used in the compositions of the present application. However, said documents do not mention the oligomers or polymers claimed.
4. Consequently, the subject matter of Claims 1-11 is novel (PCT Article 33(2)).

5. Moreover, the claimed subject matter involves an inventive step, since document D2 (the closest prior art) provides no indication to a person skilled in the art regarding the possibility of replacing photoinitiators such as BF_3 (D2, page 16, lines 48-49) with those comprising borates of organometallic complexes as per the present invention. Furthermore, since D3 does not refer to dental compositions, a person skilled in the art would not combine the teachings of documents D2 and D3. Consequently, the requirements of PCT Article 33(3)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : A61K 6/093	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/19966 (43) Date de publication internationale: 13 avril 2000 (13.04.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02344 (22) Date de dépôt international: 1er octobre 1999 (01.10.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/12374 2 octobre 1998 (02.10.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): FRANCES, Jean-Marc [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330 Meyzieu (FR). (74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).	(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	

(54) Title: DENTAL COMPOSITION BASED ON SILICONE CROSSLINKABLE BY CATIONIC PROCESS**(54) Titre:** COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE RETICULABLE PAR VOIE CATIONIQUE**(57) Abstract**

The invention concerns dental compositions. Said dental composition comprises (1) a silicone crosslinkable and/or polymerisable by cationic process; (2) an efficient amount of at least an initiator such as an organometallic complex borate; and (3) a dental filler present in the composition in a proportion of at least 10 wt. % relative to the composition total weight. Said dental compositions are useful for making dental prostheses or for dental restoration.

(57) Abrégé

Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. La composition dentaire comprend (1) une silicone réticulable et/ou polymérisable par voie cationique, (2) une quantité efficace d'au moins un amorceur de type borate d'un complexe organométallique, et (3) une charge dentaire présente dans la composition dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition. Ces compositions dentaires sont utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE RETICULABLE PAR VOIE CATIONIQUE

5 Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. Plus précisément, les compositions dentaires mises au point dans le cadre de la présente invention sont utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire.

10 A ce jour, pour réaliser des compositions dentaires pour la préparation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire, on peut utiliser des résines à base d'acrylates photopolymérisables. Ces produits *prêt-à-formuler* présentent toutefois à l'utilisation des problèmes d'irritation et des problèmes potentiels de toxicité.

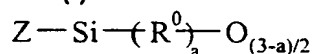
15 En outre, ces produits présentent l'inconvénient majeur d'engendrer un retrait volumique important lors de leur polymérisation: ce qui rend leur utilisation complexe et difficile pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire. On observe notamment des problèmes d'accrochage dus au retrait volumique ou au manque d'adhérence des polymères utilisés.

20 La présente invention a pour objet de fournir de nouvelles compositions dentaires ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur. Ces nouvelles compositions dentaires, polymérisables et/ou réticulables en environnement oral, ont des qualités nettement améliorées, notamment en ce qui concerne la réduction très nette du phénomène de retrait des compositions dentaires utilisées pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire.

25 La composition dentaire polymérisable et/ou réticulable selon l'invention comprend :

(1) au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

- au moins un motif de formule (I) :



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

- R^0 , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C_1-C_6 ,

- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate, et de préférence Z étant un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy et/ou dioxolane,

• et au moins deux atomes de silicium ;

(2) une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate de complexe organométallique, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm ;

(3) et au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon une première variante de la présente invention, la composition dentaire est polymérisable et/ou réticulable sous activation par voie thermique ou par voie photochimique.

En général, l'activation photochimique est réalisée sous rayonnement U.V. Plus particulièrement, on utilise un rayonnement U.V. de longueur d'onde de l'ordre de 200 à 500 nm pour la réalisation de prothèses dentaires et un rayonnement U.V. visible de longueur d'onde supérieur à 400 nm pour la réalisation de matériaux de restauration. Une longueur d'onde supérieure à 400 nm permet la réticulation et/ou polymérisation en environnement oral.

Le polymère ou oligomère silicone (1) présente l'avantage par rapport à des résines organiques d'être transparent à la lumière U.V.-visible et donc son utilisation permet d'obtenir des matériaux très épais et dont la photoréticulation s'effectue en peu de temps.

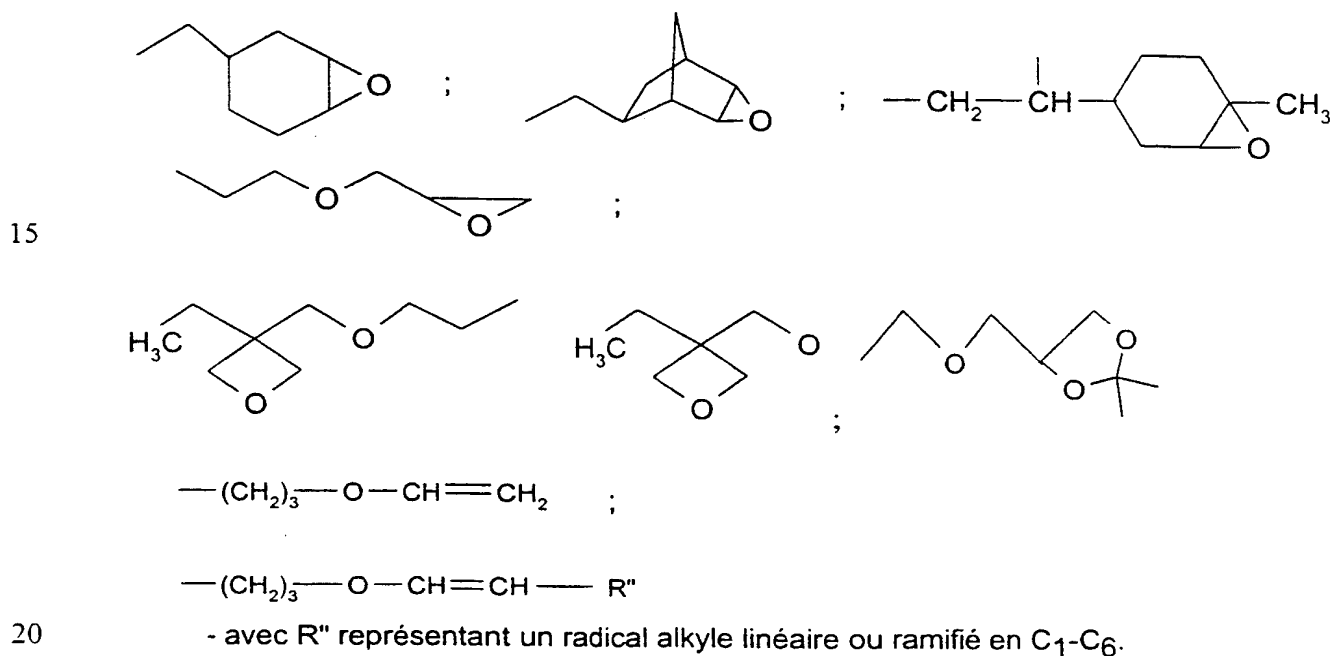
Les fonctions réactives Z du polymère ou oligomère silicone (1) peuvent être très variées. Toutefois, des compositions dentaires particulièrement intéressantes sont obtenues lorsque l'oligomère ou polymère silicone (1) comprend au moins un motif (FS) dans lequel Z représente un substituant organique Z1 comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy.

Selon deux alternatives avantageuses de la présente invention, l'oligomère ou polymère silicone (1) avec au moins une fonction réactive Z1 époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy peut :

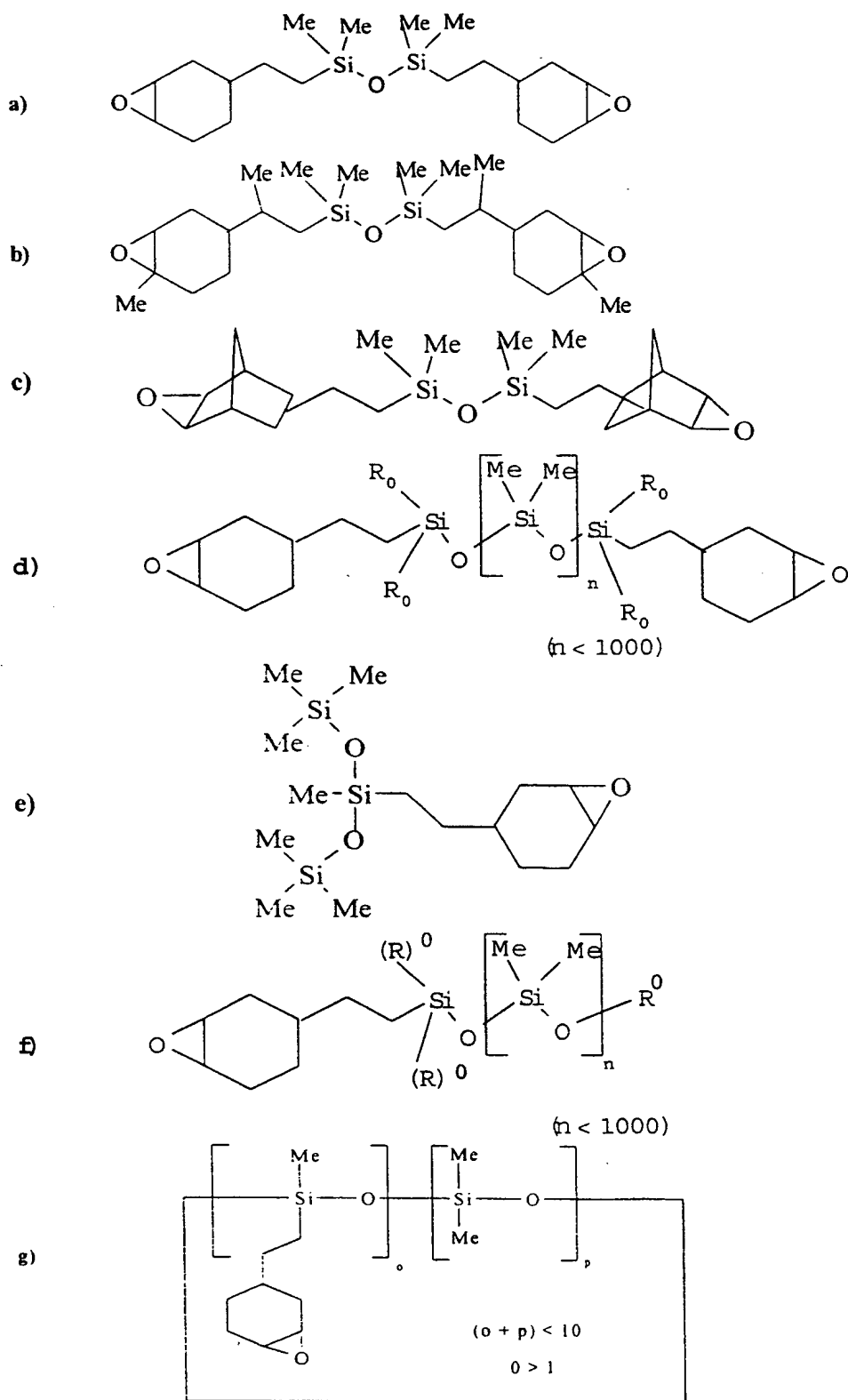
- (i) soit comporter uniquement ce(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) Z1,
 5 (ii) ou soit comporter d'autres fonctions réactives Z telles que les fonctions réactives Z2 alcénylether, oxétane et/ou carbonate.

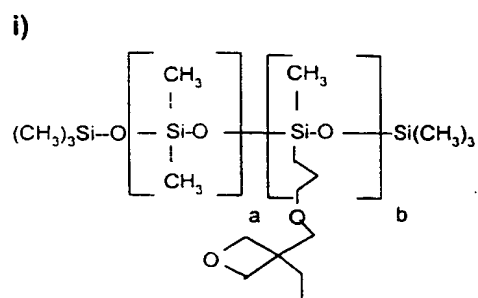
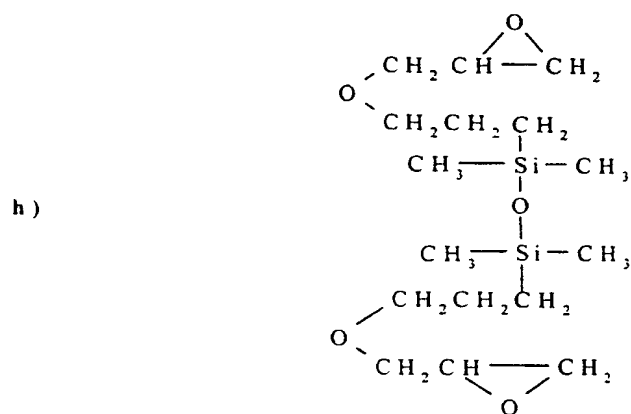
Dans le cas de la première alternative (i), la composition dentaire peut également comprendre d'autres oligomères et/ou polymères silicones comportant d'autres fonctions réactives Z2 telles que les fonctions alcénylether, oxétane et/ou carbonate et
 10 éventuellement des fonctions réactives Z1.

A titre d'exemples de fonctions réactives Z, celles-ci peuvent être notamment choisies parmi les radicaux suivants :

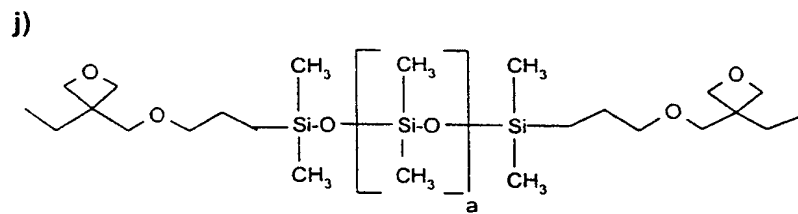


Selon une variante avantageuse de la présente invention, le polymère ou oligomère silicone est constitué par au moins une silicone de formule moyenne suivante :

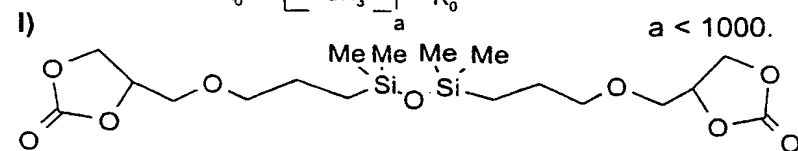
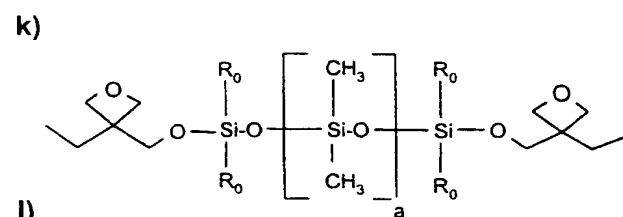




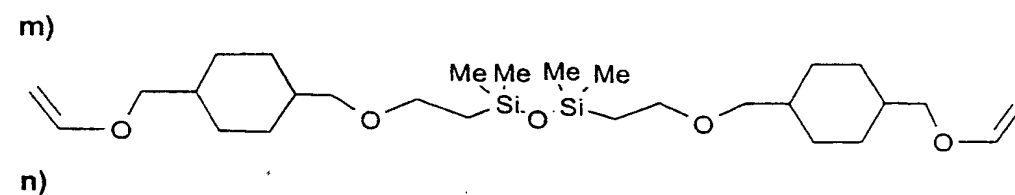
$$a+b < 1000.$$

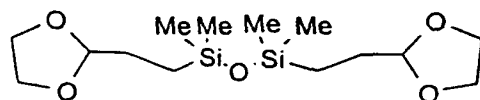


$$a < 1000.$$



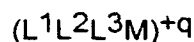
$$a < 1000.$$





Les photoamorceurs cationiques peuvent être choisis parmi les borates d'un
 5 complexe organométallique (pris à eux seuls ou en mélange entre eux) d'un élément des
 groupes 4 à 10 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol.63, N° 5, 26 du
 4 février 1985].

L'entité cationique du borate est sélectionnée parmi les sels organométalliques de
 10 formule (II) :



formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse,
 chrome, cobalt,
- 15 • L^1 représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi
 parmi les ligands η^3 -alkyl, η^5 -cyclopentadiényl et η^7 -cycloheptatriényl et
 les composés η^6 - aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène
 éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés,
 chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M
 20 par 3 à 8 électrons π ;
- L^2 représente un ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi
 parmi les ligands η^7 -cycloheptatriényl et les composés η^6 -aromatiques
 choisis parmi les ligands η^6 - benzène éventuellement substitués et les
 composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de
 25 contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ;
- L^3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par
 des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO_2^+ ; la charge électronique
 totale q du complexe à laquelle contribuent L^1 , L^2 et L^3 et la charge ionique
 du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

30

L'entité anionique borate a pour formule $[BX_a R_b]^-$ (III) dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4
 avec $a + b = 4$,
- les symboles X représentent :

* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec $a = 0$ à 3 ,

* une fonction OH avec $a = 0$ à 2 ,

- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

5 ▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN , et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

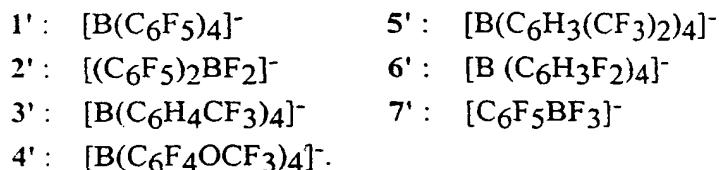
10 ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF_3 , OCF_3 , NO_2 , CN , et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10

15 ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN , quelle que soit l'entité cationique.

20 Dans le cadre de la présente invention, les photoamorceurs utilisés sont sélectionnés avec une absorption résiduelle de la lumière U.V. comprise entre 200 et 500 nm, de préférence 400 à 500 nm pour les préparations de prothèses dentaires. Pour la restauration dentaire, on préférera un photoamorceur ayant une absorption résiduelle de la lumière U.V. au-delà de 400 nm.

25 Sans que cela ne soit limitatif, on donne ci-après plus de précisions quant aux sous classes de borate de sels organométalliques plus particulièrement préférés dans le cadre des utilisations conformes à l'invention.

30 Selon une première variante préférée de l'invention, les espèces de l'entité anionique borate qui conviennent tout particulièrement sont les suivantes :



Selon une seconde variante préférée, les sels organométalliques (4) utilisables sont décrits dans les documents US-A-4 973 722, US-A-4 992 572, EP-A-203 829, EP-A-323 584 et EP-A-354 181. Les sels organométalliques plus volontiers retenus selon l'invention sont notamment :

- 5 . le (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - toluène) Fe^+ ,
- . le (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - méthyl-1-naphtalène) Fe^+ ,
- . le (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - cumène) Fe^+ ,
- . le bis (η^6 - mesitylène) Fe^+ , le bis (η^6 - benzène) Cr^+ .

10 En accord avec ces deux variantes préférées, on peut citer, à titre d'exemples de photoamorceurs du type borates d'onium, les produits suivants :

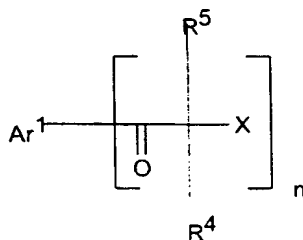
- . (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - toluène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
- . (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - méthyl-1-naphtalène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
- . (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - cumène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

15

Comme autre référence littéraire pour définir les borates de sels organométalliques (4), on peut citer l'ensemble du contenu des demandes de brevet EP 0 562 897 et 0 562 922. Ce contenu est intégralement incorporé par référence dans le présent exposé.

20 Outre les trois principaux composants de la composition dentaire, celle ci peut comprendre au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

25 Ce photosensibilisateur peut être de nature très variée. Celui-ci peut répondre notamment à l'une des formule (IV) à (XXII) suivantes :

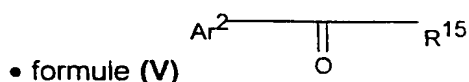


• formule (IV)

dans laquelle :

- lorsque $n = 1$, Ar^1 représente un radical aryle contenant de 6 à 18 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphtyle, thiényle, pyridyle ou furyle ou un

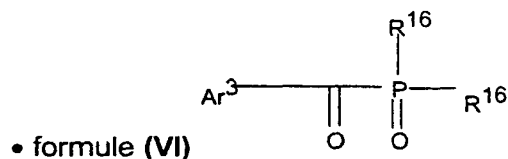
- radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de F, Cl, Br, CN, OH, les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₂, -CF₃, -OR⁶, -OPhényle, -SR⁶, -SPhényle, -SO₂Phényle, -COOR⁶, -O-(CH₂-CH=CH₂), -O(CH₂H₄-O)_m-H, -O(C₃H₆O)_m-H, m étant compris entre 1 et 100,
- lorsque n = 2, Ar₁ représente un radical arylène en C₆-C₁₂ ou un radical phénylène-T-phénylène, où T représente -O-, -S-, -SO₂- ou -CH₂-,
- X représente un groupe -OR⁷ ou -OSiR⁸(R⁹)₂ ou forme, avec R⁴, un groupe -O-CH(R¹⁰)-,
- R₄ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₈ non substitué ou porteur d'un groupe -OH, -OR⁶, acyloxy en C₂-C₈, -COOR⁶, -CF₃, ou -CN, un radical alcényle en C₃ ou C₄, un radical aryle en C₆ à C₁₈, un radical phénylalkyle en C₇ à C₉,
- R⁵ a l'une des significations données pour R⁴ ou représente un radical -CH₂CH₂R¹¹, ou encore forme avec R⁴, un radical alkylène en C₂-C₈ ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en C₃-C₉,
- R⁶ représente un radical alkyle inférieur contenant de 1 à 12 atomes de carbone,
- R⁷ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₂, un radical alkyle en C₂-C₆ porteur d'un groupe -OH, -OR⁶ ou -CN, un radical alcényle en C₃-C₆, un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle éventuellement substitué par un atome de chlore ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, ou un radical tétrahydropyrannyle-2,
- R⁸ et R⁹ sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle,
- R¹⁰ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ou un radical phényle,
- R¹¹ représente un radical -CONH₂, -CONHR⁶, -CON(R⁶)₂, -P(O)(OR⁶)₂ ou pyridyle-2 ;



dans laquelle :

- Ar^2 a la même signification que Ar^1 de la formule (IV) dans le cas où $n = 1$,

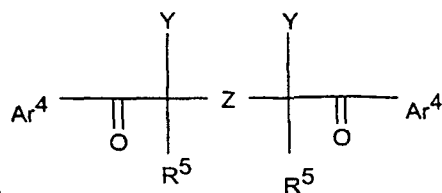
- R^{15} représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical Ar^2 , un radical $-(\text{C}=\text{O})-\text{Ar}^2$, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{12} , un radical cycloalkyle en C_6-C_{12} , et un radical cycloalkyle formant un cycle en C_6-C_{12} avec le carbone de la cétone ou un carbone du radical Ar^2 , ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OR}^6$, $-\text{SR}^6$, $-\text{COOR}^6$, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_{12} porteurs éventuellement d'un groupe $-\text{OH}$, $-\text{OR}^6$ et/ou $-\text{CN}$, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C_1-C_8 ;



dans laquelle :

- Ar^3 a la même signification que Ar^1 de la formule (IV) dans le cas où $n = 1$,

- R^{16} , identique ou différent, représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical Ar^3 , un radical $-(\text{C}=\text{O})-\text{Ar}^3$, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{12} , un radical cycloalkyle en C_6-C_{12} , ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OR}^6$, $-\text{SR}^6$, $-\text{COOR}^6$, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_{12} porteurs éventuellement d'un groupe $-\text{OH}$, $-\text{OR}^6$ et/ou $-\text{CN}$, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C_1-C_8 ;



• formule (VII)

dans laquelle :

- R^5 , identiques ou différents, ont les mêmes significations que dans la formule (III),

- Y , identiques ou différents, représentent X et/ou R^4 ,

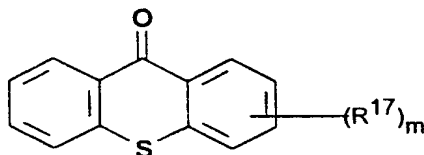
- **Z** représente :

- une liaison directe,
- un radical divalent alkylène en C₁-C₆, ou un radical phénylène, diphénylène ou phénylène-T-phénylène, ou encore forme, avec les deux substituants R⁵ et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,
- un groupe divalent -O-R¹²-O-, -O-SiR⁸R⁹-O-SiR⁸R⁹-O-, ou -O-SiR⁸R⁹-O-,

- **R¹²** représente un radical alkylène en C₂-C₈, alcénylène en C₄-C₆ ou xylène.

et **Ar⁴** a la même signification que Ar¹ de la formule (IV) dans le cas où n = 1.

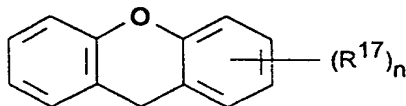
• famille des thioxanthonnes de formule (VIII) :



- m = 0 à 8,

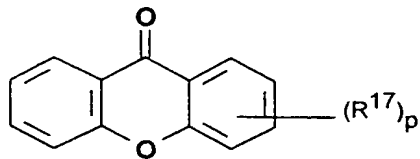
- **R¹⁷**, identique(s) ou différent(s) substituants sur le(s) noyau(x) aromatique(s), représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, un radical cycloalkyle en C₆-C₁₂, un radical Ar¹, un atome d'halogène, un groupement -OH, -CN, -NO₂, -COOR⁶, -CHO, Ophényle, -CF₃, -SR⁶, -Sphényle, -SO₂ phényle, Oalcénylène, ou -SiR⁶₃.

• famille des xanthènes de formule (IX) :



n = 0 à 8

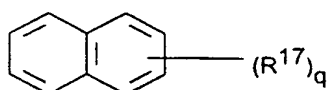
- famille des xanthones de formule (X):



$p = 0 \text{ à } 8$

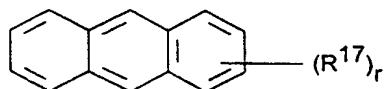
5

- famille du naphtalène de formule (XI):



$q = 0 \text{ à } 8$

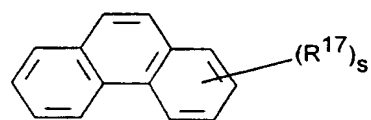
- famille de l'anthracène de formule (XII) :



$r = 0 \text{ à } 10$

10

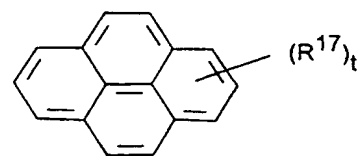
- famille du phénanthrène de formule (XIII) :



$s = 0 \text{ à } 10$

15

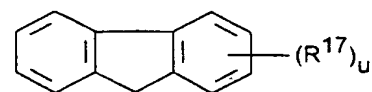
- famille du pyrène de formule (XIV) :



$t = 0 \text{ à } 10$

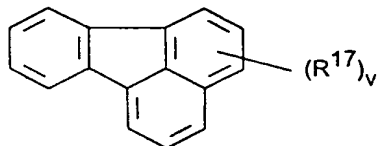
20

- famille du fluorène de formule (XV) :



$u = 0 \text{ à } 9$

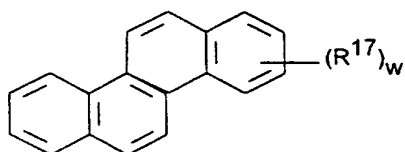
- famille du fluoranthène de formule (XVI) :



$v = 0 \text{ à } 10$

5

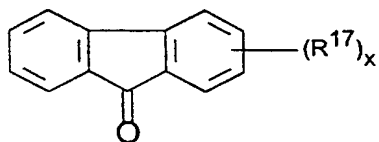
- famille du chrysène de formule (XVII) :



$w = 0 \text{ à } 12$

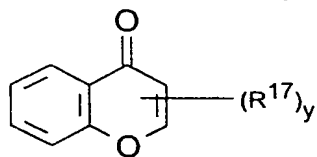
10

- famille de la fluorène de formule (XVIII) :



avec $x = 0 \text{ à } 8$, par exemple 2,7 dinitro9-fluorénone.

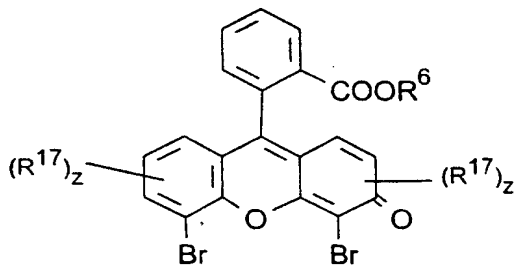
- famille de la chromone de formule (XIX) :



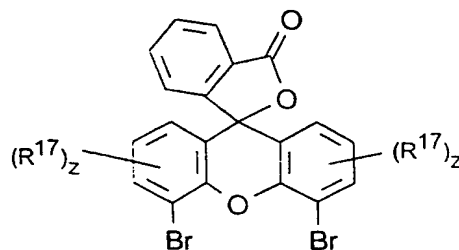
15

avec $y = 0 \text{ à } 6$

- famille de l'éosine de formule (XX) :



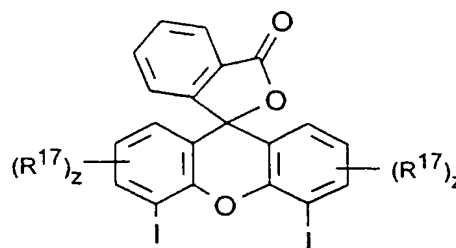
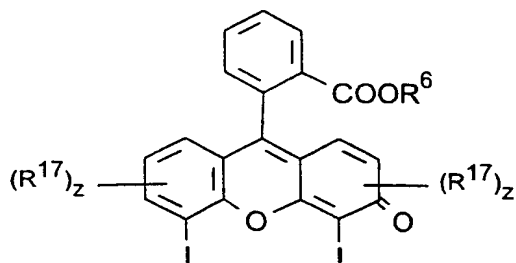
avec $z = 0 \text{ à } 5$



avec $z = 0 \text{ à } 6$

20

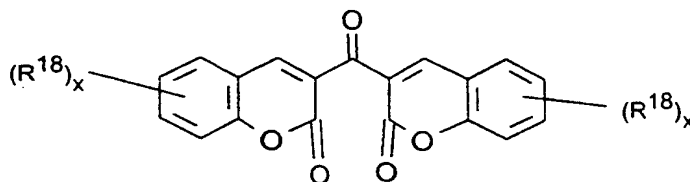
- famille de l'érythrosine de formule (XXI) :



5

avec $z = 0$ à 5avec $z = 0$ à 6

- famille des biscoumarins de formule (XXII) :



10

- R^{18} , identique ou différent, a la même signification que R^{17} ou représente un groupement $-NR^6_2$, par exemple le 3,3'-carbonylbis(7-diéthylaminocoumarin) et le 3,3'-carbonylbis(7-méthoxycoumarin).

15

D'autres sensibilisateurs sont utilisables. Notamment, on peut utiliser les photosensibilisateurs décrits dans les documents US 4,939,069; US 4,278,751; US 4,147,552.

20

Dans le cadre de la présente invention, comme pour les photoamorceurs, les photosensibilisateurs ont une absorption résiduelle de la lumière U.V. comprise entre 200 et 500 nm, de préférence 400 à 500 nm pour les préparations de prothèses dentaires. Pour la restauration dentaire, on préférera un photosensibilisateur ayant une absorption résiduelle de la lumière U.V. au-delà de 400 nm.

25

Selon une variante préférée, les photosensibilisateurs seront choisis parmi ceux des familles (IV), (VII) et (VIII). A titre d'exemples, on citera les photosensibilisateurs suivants:

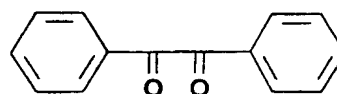
4,4'-diméthoxybenzoïne ;

phénanthrènequinone ;

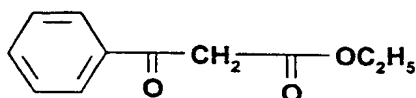
2-éthylantraquinone ;

2-méthylantraquinone ;

1,8-dihydroxyanthraquinone ; dibenzoylperoxyde ;
 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; benzoïne ;
 2-hydroxy-2méthylpropiophénone ; benzaldéhyde ;
 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ;



5 benzoylacétone;



2-isopropylthioxanthone

1-chloro-4-propoxythioxanthone

4-isopropylthioxanthone

2-4 diéthyl thioxanthone

et leur mélange.

10

Différents types de charges sont utilisables pour préparer les compositions selon l'invention. Les charges sont choisies en fonction de l'utilisation finale de la composition dentaire : celles-ci affectent d'importantes propriétés telles que l'apparence, la pénétration du rayonnement U.V. , ainsi que les propriétés mécaniques et physiques du matériau obtenu après réticulation et/ou polymérisation de la composition dentaire.

15

Comme charge de renforcement, on peut utiliser des charges de silice de pyrogénéation traitée ou non, des charges de silice amorphe, du quartz, des verres ou des charges non vitreuses à base d'oxydes de zirconium, de baryum, de calcium, de fluor, d'aluminium, de titane, de zinc, des borosilicates, des aluminosilicates, du talc, des sphérosil, du trifluorure d'ytterbium, des charges à base de polymères sous forme de poudre broyée tels que des polyméthacrylates de méthyle inertes ou fonctionnalisés, des polyépoxydes ou des polycarbonates.

20

25

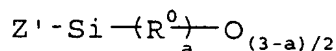
A titre d'exemple, on citera :

- des charges inertes à base de polyméthacrylate de méthyle LUXASELF de la société UGL utilisables dans le domaine dentaire et pigmentées en rose,
- des charges de silice de combustion traitée hexaméthylsilazane de surface spécifique 200 m²/g,
- des charges de silice de combustion non traitée (produit Aerosil AE200 commercialisée par DEGUSSA).

30

Selon une variante avantageuse de l'invention, les charges et en particulier les charges de silice, sont traitées avant utilisation à 120 °C avec une quantité inférieure à 10% p/p de silicone comprenant au moins un motif de formule (XXIII) :

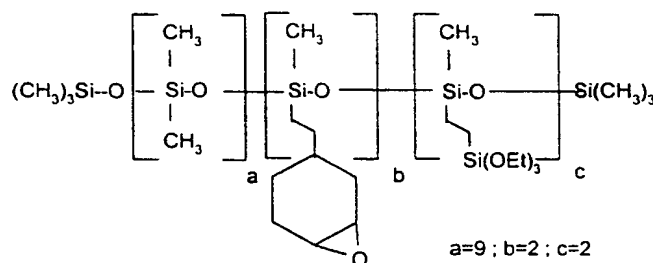
5



- tel que Z' a la même définition que Z
- a= 0,1,2 ou 3
- avec au moins un atome de silicium.

10

On peut citer à titre d'exemple, le polymère décrit ci-dessous avec Z= époxyde et Z= trialkoxysilyle :



15

Dans ce cas de traitement de ou des charges siliciées en particulier la silice avec ce type de polymère, le matériau obtenu après réticulation présente une tenue mécanique, un module d'élasticité, et une résistance à la compression nettement améliorés.

20

Outre les charges de renforcement, des pigments peuvent être utilisés pour teinter la composition dentaire selon l'utilisation envisagée et les groupes ethniques.

Par exemple, on utilise des pigments rouges en présence de microfibres pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de prothèses dentaires afin de simuler les vaisseaux sanguins.

25

On emploie aussi des pigments à base d'oxydes métalliques (oxydes de fer et/ou titane et/ou aluminium et/ou zirconium, etc.) pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de matériau de restauration, afin d'obtenir un matériau réticulé de couleur ivoire.

D'autres additifs peuvent être incorporés au sein des compositions dentaires selon l'invention. Par exemple, des biocides, des stabilisants, des agents de flaveur, des plastifiants et des promoteurs d'adhérence.

5 Parmi les additifs envisageables, on utilisera avantageusement des co-réactifs réticulables et/ou polymérisables de type organique. Ces co-réactifs sont liquides à température ambiante ou thermofusibles à température inférieure à 100 °C, et chaque co-réactif comprend au moins deux fonctions réactives tels que oxétane-alcoxy, oxétane-hydroxy, oxétane-alcoxysilyle, carboxy-oxétane, oxétane-oxétane, alcénylether-hydroxy, alcénylether-alcoxysilyle, époxy-alcoxy, époxy-alcoxysilyles, dioxolane-dioxolane- alcool,
10 etc.

Les compositions dentaires selon l'invention peuvent être utilisées pour de nombreuses applications dentaires, et en particulier dans le domaine des prothèses dentaires, dans le domaine de la restauration dentaire et dans le domaine des dents
15 provisoires.

La composition dentaire selon l'invention se présente de préférence sous la forme d'un seul produit contenant les différents composants ("*monocomposant*") ce qui facilite sa mise en œuvre, notamment dans le domaine des prothèses dentaires.
20 Eventuellement, la stabilité de ce produit "monocomposant" peut être assurée par des dérivés organiques à fonctions amines selon l'enseignement du document WO 98/07798.

Sous la forme "monocomposant", le produit peut être par exemple déposé à l'aide d'une seringue directement sur le modèle en plâtre ou dans une clé. Puis, il est polymérisé (polymérisation par couches successives possibles) à l'aide d'une lampe U.V.
25 (spectre lumière visible 200 - 500 nm). En général, la réalisation d'une prothèse dentaire esthétique et durable s'effectue en 10 à 15 mn.

Il est à noter que les produits obtenus à partir de la composition dentaire selon l'invention sont non poreux. Ainsi, après un éventuel polissage à l'aide d'une brosse
30 feutre par exemple, la surface des prothèses dentaires obtenues est lisse et brillante et donc ne nécessite pas d'utilisation de vernis.

Les applications dans le domaine des prothèses dentaires sont essentiellement celles de la prothèse adjointe, que l'on peut diviser en deux types :
35 - prothèse totale en cas de patient complètement édenté,

- prothèse partielle due à l'absence de plusieurs dents se traduisant par soit une prothèse provisoire, soit un appareil squeletté.

Dans le domaine de la restauration dentaire, la composition dentaire selon l'invention peut être utilisée en tant que matériau d'obturation des dents antérieures et postérieures en différentes teintes (par exemple, teintes "VITA"), rapide et facile à mettre en œuvre.

La composition dentaire étant non toxique et polymérisable en couches épaisses, il n'est pas indispensable de polymériser le matériau en couches successives. En général, une seule injection de la composition dentaire est suffisante.

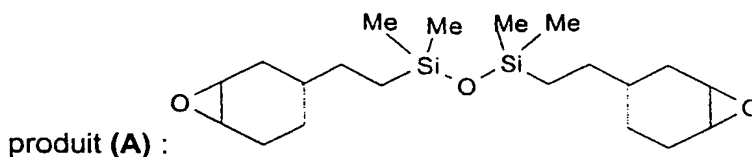
Les préparations pour prothèses dentaires et pour matériaux de restauration sont effectuées selon les techniques usuelles du métier.

Dans le cas d'application de la composition dentaire à une dent, soit la dent peut être pré-traitée avec un primaire d'accrochage ou soit la composition dentaire peut être préparée en mélange avec un primaire d'accrochage avant son utilisation. Toutefois, il n'est pas indispensable d'utiliser un primaire d'accrochage pour utiliser la composition dentaire selon l'invention.

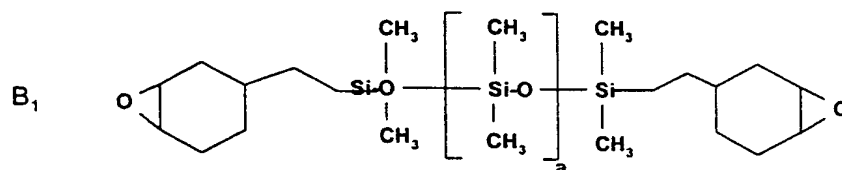
Les exemples et tests suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettent notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir certains de ces avantages et d'illustrer quelques unes de ses variantes de réalisation.

Exemples et Tests.

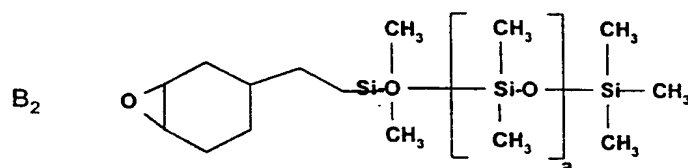
Les produits utilisés dans les compositions des exemples sont les suivants :



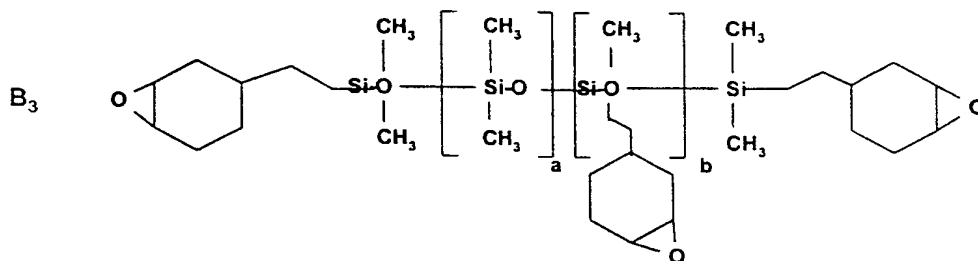
produit **(B)** : ce produit est un mélange des siloxanes, dont la viscosité est de 23,5 mPa.s et dont les proportions en poids et formules B₁, B₂ et B₃ sont données ci-dessous :



5 avec 89% de B₁ où a = 0 ; 9% de B₁ où a = 1 ; 0,2% de B₁ où a = 2;



avec 0,3% de B₂ où a = 0,



10 et avec 1,5% de B₃ où a = 0 et b = 1.

produit **(P1)**: - (η⁵ - cyclopentadiényle) (η⁶ - toluène) Fe⁺, [B(C₆F₅)₄]⁻.

15 **Exemple 1 - Composition pour prothèse dentaire.**

On mélange à l'aide d'un agitateur tripale :

- 100 parties de siloxane **(A)** stabilisé avec 50 ppm de Tinuvin 765 ;
- 1 partie du photoamorceur **(P1)** à 75% dans l'acétate d'éthyle ;

- 150 parties d'une charge inerte à base de polyméthacrylate de méthyle pigmentée en rose (produit LUXASELF de UGL dentaire).

La composition obtenue est stable en l'absence de lumière pendant plusieurs mois à température ambiante. Cette composition peut être travaillée à la main et pendant
5 plusieurs heures à la lumière du jour.

On réalise une éprouvette de $2,8 \pm 0,3$ mm d'épaisseur dans une capsule en verre de longueur 64 mm (modèle), de largeur 10 mm (modèle) et ouverte au sommet en versant la composition préparée ("*monocomposant*") dans la capsule.

On sèche la composition en passant la capsule pendant 1 à 2 secondes (3 m/min)
10 sous une lampe U.V. de puissance 200 W/cm correspondant à l'excitation d'un mélange de mercure et de gallium et émettant dans le domaine de l'UV visible au-delà de 400 nm.

On démoule le produit obtenu en cassant le verre.

On détermine la dureté SHORE D des deux compositions polymérisées sur chaque côté de la pièce réalisée immédiatement après la réticulation.

15

Exemple 1	Mesure immédiate	Mesure après 10 heures
Face irradiée:	50	80
Face dessous	40	80

La dureté Shore D continue d'évoluer sensiblement pendant quelques heures.

Le retrait volumique est très faible et on obtient une excellente stabilité dimensionnelle.

20 La perte de masse est inférieure à 1% .

Le produit peut-être utilisé avec ou sans primaire d'accrochage en présence de dents artificielles ou de dents naturelles.

Plus généralement, les propriétés du matériau obtenu sont en accord avec la norme DIN/ISO 1567 .

25

Exemple 2 - Composition dentaire.

Cette composition est formulée avec :

- 95 parties de silicone (B),
- 30 - 0,5 partie de photoamorceur (P1) à 10% dans le siloxane (B),
- 5 parties de l'oxétane 3-éthyl-3(hydroxyméthyl)-oxetane,

- et 120 parties de silice de précipitation (quartz broyé).

L'opération de réticulation-polymérisation est effectuée à l'aide d'une lampe émettant un spot lumineux émis au travers d'un embout lumineux courbe de 8 mm de diamètre . La source est une lampe Optibulb 80 W (DEMETRON Optilux 500) pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 520 nm.

La composition dentaire est appliquée dans une dent. On réticule une épaisseur de 5 mm en moins de 30 secondes.

Les valeurs de rigidité trouvées sont supérieures à 60 Mpa selon la norme ISO 1567.

10

Exemple 3 - composition pour prothèse dentaire ou matériau de restauration dentaire.

On mélange à l'aide d'un agitateur tripale :

- 100 parties de silicone (**B**),
- 0,5 partie de photoamorceur (**P1**) à 10% en solution dans ce silicone (**B**),
- et 120 parties de silice de précipitation (quartz broyé),

15

On obtient un mélange opaque de couleur grisée ne s'écoulant et manipulable.

L'opération de réticulation est effectuée de façon identique à celle de l'exemple 2. Une composition de 5 mm d'épaisseur est réticulée en moins de 30 secondes. La couleur du matériau après réticulation se rapproche de la couleur ivoire .

20

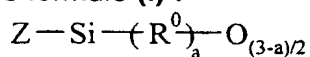
La composition, dans ce cas, convient notamment pour les prothèses dentaire, en particulier la rigidité est supérieure à 60 Mpa selon la norme ISO 1567.

REVENDICATIONS

1. Composition dentaire comprenant :

5 (1) au moins un oligomère ou polymère silicone réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

- au moins un motif de formule (I) :



10 dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,
 - R⁰ , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C₁-C₆,
 - Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins
- 15 une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou dioxolane et/ou carbonate,
- et au moins deux atomes de silicium ;

(2) au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition ;

20 (3) et une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate de complexe organométallique, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm ; le photoamorceur étant choisi parmi ceux de formule :

Δ dont l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi les sels organométalliques de formule (II) (L¹L²L³M)^{+q} dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
 - L¹ représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π, ligand choisi parmi les ligands η³-alkyl, η⁵-cyclopentadiényl et η⁷-cycloheptatriényl et les composés η⁶ - aromatiques choisis parmi les ligands η⁶-benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ;
- 30

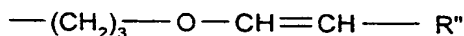
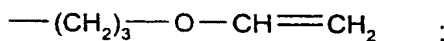
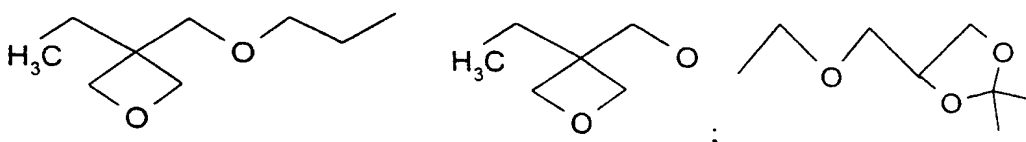
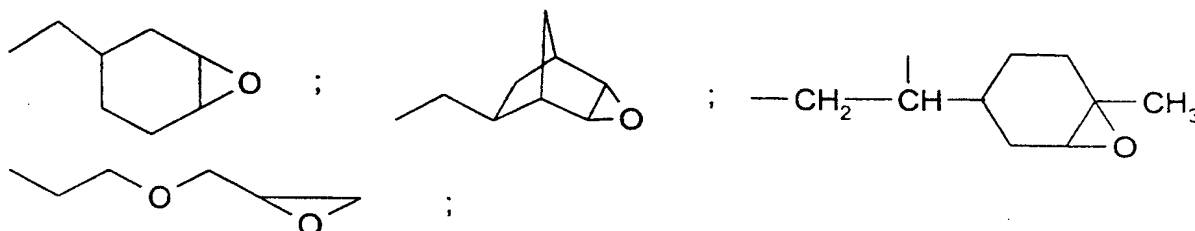
- L^2 représente un ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ;
 - L^3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO_2^+ ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L^1 , L^2 et L^3 et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;
- Δ et dont l'entité anionique borate a pour formule $[\text{BX}_a \text{R}_b]^-$ (III) dans laquelle :
- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec $a + b = 4$,
 - les symboles X représentent :
 - * un atome d'halogène (chlore, fluor) avec $a = 0$ à 3,
 - * une fonction OH avec $a = 0$ à 2,
 - les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
 - ▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
 - ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène dont le fluor en particulier, CF_3 , OCF_3 , NO_2 , CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10,
 - ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN, quelle que soit l'entité cationique.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le photoamorceur est choisi parmi le groupe constitué par :

- (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - toluène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,

- (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - méthyl-1-naphtalène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,
- (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - cumène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, et leur mélange.

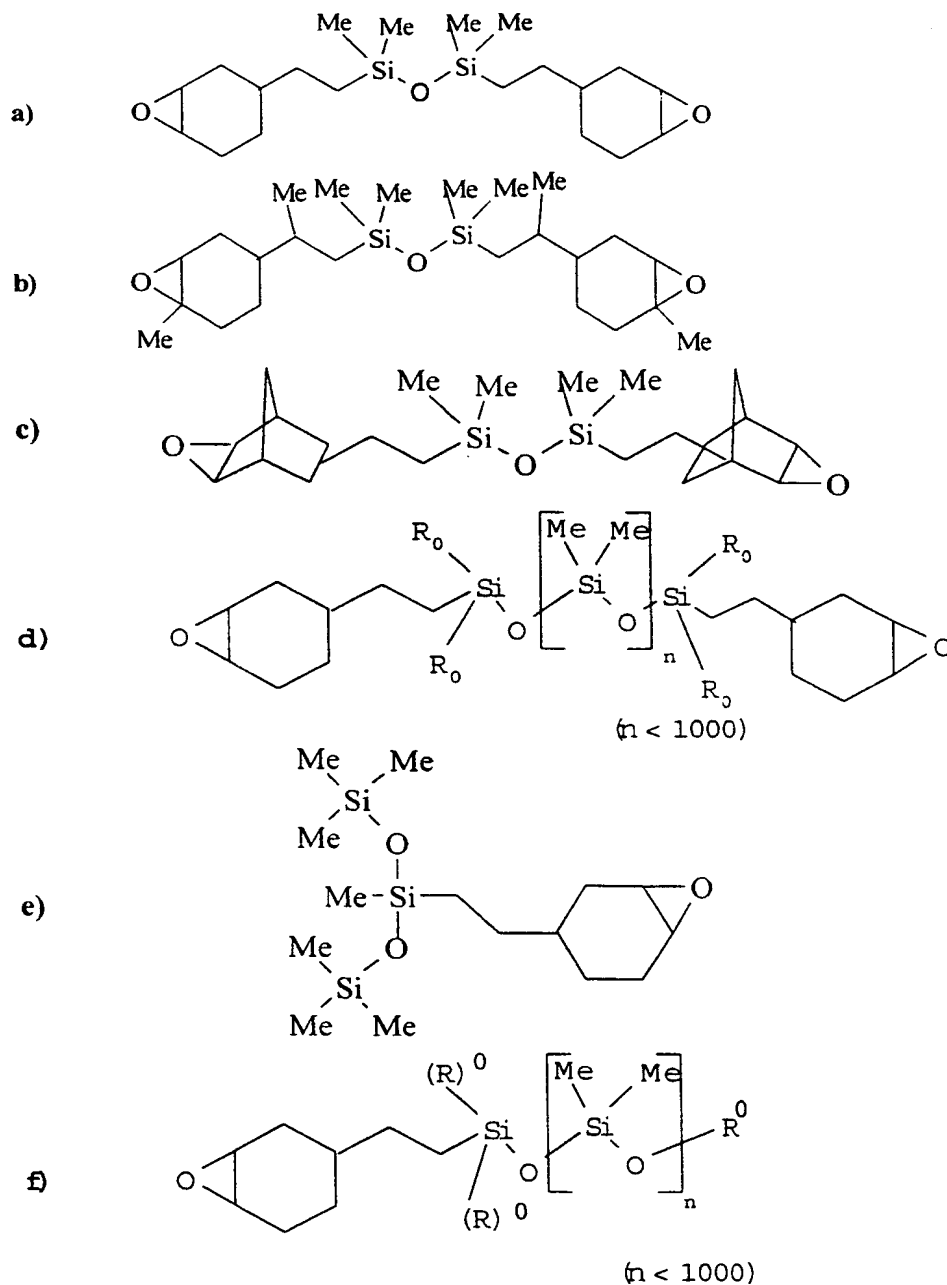
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que Z est un substituant organique Z1 comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou dioxolane, et de préférence au moins une fonction réactive époxy.
4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que l'oligomère ou polymère polymère (1) comporte en outre d'autres fonctions réactives Z telles que les fonctions réactives Z2 alcénylether, oxétane et/ou carbonate.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les fonctions réactives de Z sont choisies parmi les radicaux suivants :

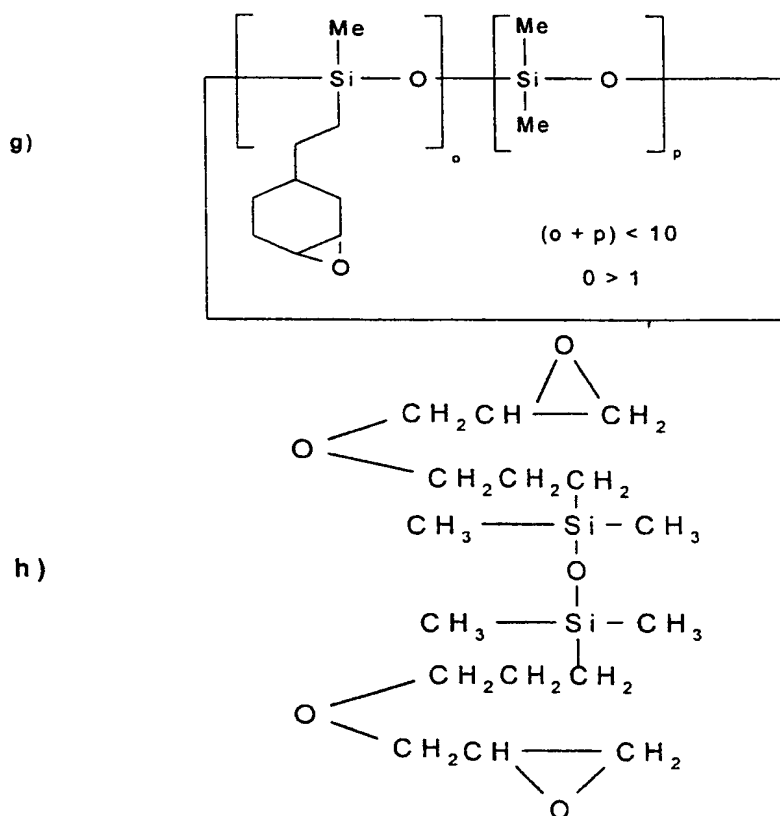


- avec R'' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 - C_6 .

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition dentaire comprend au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

7. Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'oligomère et/ou polymère silicone est constituée par au moins un polysiloxane de formule moyenne suivante :





8. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la réalisation de prothèses dentaires.
9. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la restauration dentaire.
10. Prothèse dentaire susceptible d'être obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
11. Matériau de restauration dentaire susceptible d'être obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/FR 99/02344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K6/093

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 16183 A (THERA GES FUER PATENTE) 1 October 1992 (1992-10-01) page 6, line 1 - line 15 page 6, line 23 - line 28 page 11, line 1 - page 12, line 20 page 13, line 1 - line 21	1,5,7
X	EP 0 867 443 A (IVOCLAR AG) 30 September 1998 (1998-09-30) page 2, line 1 - line 6 page 3, line 41 - page 4, line 44 page 16, line 36 - page 18, line 13	1,5,9,11
A	EP 0 562 897 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 29 September 1993 (1993-09-29) cited in the application page 2, line 20 - page 4, line 17 claims	1-7
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 1999

Date of mailing of the international search report

30/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ztional Application No

PCT/FR 99/02344

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 086 914 A (G C SHIKA KOGYA KK) 19 May 1982 (1982-05-19)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02344

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9216183 A	01-10-1992	DE 9103321 U AT 126693 T DE 59203367 D EP 0531483 A ES 2079187 T US 5401528 A	27-08-1992 15-09-1995 28-09-1995 17-03-1993 01-01-1996 28-03-1995
EP 0867443 A	30-09-1998	DE 19714324 A CA 2232960 A JP 10330485 A	29-10-1998 25-09-1998 15-12-1998
EP 0562897 A	29-09-1993	FR 2688783 A AU 3517093 A CA 2092135 A DE 69325537 D DE 69325537 T ES 2133368 T FI 931253 A JP 2557782 B JP 6184170 A US 5468902 A US 5550265 A US 5668192 A	24-09-1993 30-09-1993 24-09-1993 12-08-1999 18-11-1999 16-09-1999 24-09-1993 27-11-1996 05-07-1994 21-11-1995 27-08-1996 16-09-1997
GB 2086914 A	19-05-1982	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Office International No

PCT/FR 99/02344

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K6/093

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	W0 92 16183 A (THERA GES FUER PATENTE) 1 octobre 1992 (1992-10-01) page 6, ligne 1 - ligne 15 page 6, ligne 23 - ligne 28 page 11, ligne 1 -page 12, ligne 20 page 13, ligne 1 - ligne 21	1,5,7
X	EP 0 867 443 A (IVOCLAR AG) 30 septembre 1998 (1998-09-30) page 2, ligne 1 - ligne 6 page 3, ligne 41 -page 4, ligne 44 page 16, ligne 36 -page 18, ligne 13	1,5,9,11
A	EP 0 562 897 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 septembre 1993 (1993-09-29) cité dans la demande page 2, ligne 20 -page 4, ligne 17 revendications	1-7
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 novembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/11/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cousins-Van Steen, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/02344

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 086 914 A (G C SHIKA KOGYA KK) 19 mai 1982 (1982-05-19)	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De ... de Internationale No

PCT/FR 99/02344

Document brevet cité au rapport de recherche	Date d publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9216183 A	01-10-1992	DE 9103321 U AT 126693 T DE 59203367 D EP 0531483 A ES 2079187 T US 5401528 A	27-08-1992 15-09-1995 28-09-1995 17-03-1993 01-01-1996 28-03-1995
EP 0867443 A	30-09-1998	DE 19714324 A CA 2232960 A JP 10330485 A	29-10-1998 25-09-1998 15-12-1998
EP 0562897 A	29-09-1993	FR 2688783 A AU 3517093 A CA 2092135 A DE 69325537 D DE 69325537 T ES 2133368 T FI 931253 A JP 2557782 B JP 6184170 A US 5468902 A US 5550265 A US 5668192 A	24-09-1993 30-09-1993 24-09-1993 12-08-1999 18-11-1999 16-09-1999 24-09-1993 27-11-1996 05-07-1994 21-11-1995 27-08-1996 16-09-1997
GB 2086914 A	19-05-1982	AUCUN	